

10/089523

PCT/JP00/06631

27.09.00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月30日

REC'D 17 NOV 2000

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第277995号

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

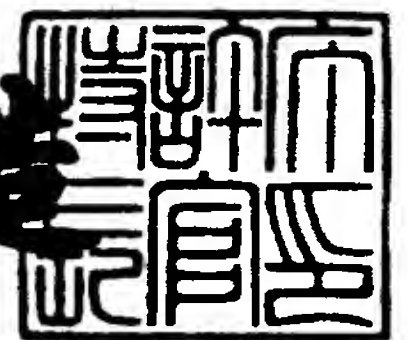
ダイキン工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3089900

【書類名】	特許願
【整理番号】	JP-11633
【提出日】	平成11年 9月30日
【あて先】	特許庁長官 近藤 隆彦 殿
【国際特許分類】	C08F214/18
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内
【氏名】	入江 貞成
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内
【氏名】	三村 和義
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内
【氏名】	西林 浩文
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内
【氏名】	田中 宏幸
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内
【氏名】	野口 剛
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内
【氏名】	岸根 充

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明なエラストマー成形品を与える組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エラストマーにフッ素樹脂微粒子が微細に分散している透明なエラストマー成形品を与える組成物。

【請求項 2】 エラストマーにフッ素樹脂微粒子が微細に分散している透明なエラストマー成形品を与える組成物にさらに充填剤が含まれている組成物。

【請求項 3】 エラストマーが含フッ素エラストマーである請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】 架橋剤を含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 エラストマー粒子のエマルジョンとフッ素樹脂微粒子のエマルジョンとを混合したのち共凝析する請求項 1 記載の透明なエラストマー成形品を与える組成物の製造法。

【請求項 6】 フッ素樹脂微粒子のエマルジョンが、平均粒径が 2 0 ～ 1 5 0 n m のフッ素樹脂微粒子のエマルジョンである請求項 5 記載の製造法。

【請求項 7】 請求項 1、3 または 4 のいずれかに記載の組成物を加硫成形して得られる透明なエラストマー成形品。

【請求項 8】 請求項 2 記載の組成物を加硫成形して得られるエラストマー成形品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明なエラストマー、たとえば含フッ素エラストマーをマトリックスとし、これにフッ素樹脂が微細に分散している透明なエラストマー組成物に関する。このエラストマー組成物は機械的強度が向上しており、各種の成形品のベースエラストマーとして有用である。また、添加剤を選択することによりさらに機械的強度が優れたエラストマー組成物を提供することができる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

含フッ素エラストマーにフッ素樹脂を添加することは従来より知られており、クリーンな充填剤として機械的強度の向上を図る、フッ素樹脂のもつ低摩擦特性を利用するなどを目的としている。また、混合方法としても通常のゴム練りロールでのドライブレンド法のほか、溶剤を用いて分散性を上げようとする方法などが提案されている。

【 0 0 0 3 】

たとえば特開昭 5 5 - 1 5 1 0 5 1 号公報には、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) の低分子量物を配合して耐摩耗性に優れたフッ素ゴムを得ている。また、特開昭 6 3 - 1 7 8 1 4 9 号公報にはゴムのガスバリアー性および力学的強度を向上させるために P T F E 粉末をフッ素ゴム溶液中に添加混合する方法が記載されており、さらに特開平 2 - 2 6 1 8 5 0 号公報にはゴム 1 0 0 重量部に対し 3 0 ~ 1 5 0 重量部という多量のフッ素樹脂を有機溶剤と同時に配合して摩擦係数を下げ、機械的特性を向上させることが提案されている。

【 0 0 0 4 】

クリーン性を得るためにフッ素樹脂を配合する例として、W O 9 7 / 0 8 2 3 9 号パンフレットには、フッ素ゴム 1 0 0 重量部に平均粒径が 0 . 2 ~ 5 0 μ m のフッ素樹脂粉末を 5 ~ 5 0 重量部配合した組成物がエッチング装置用封止剤として優れたものであることが記載されており、また W O 9 5 / 0 2 6 3 4 号パンフレットには、ゴム成分 1 0 0 重量部に対しフッ素樹脂微粉末を 2 ~ 5 0 重量部配合した組成物が半導体のウェットプロセスに適したクリーンな組成物であることが記載されている。

【 0 0 0 5 】

しかしこれらの先行技術はいずれもマトリックスであるゴム (エラストマー) に添加混合したものであり、たとえ溶剤を使用して分散性を高めたとしても粒径が微細になればなるほど、均一な分散が困難となる。このことは、たとえば透明なエラストマーにフッ素樹脂微粒子を分散させたとき、均一に分散していれば透明になるはずであるが、実際のところ、今までフッ素樹脂が均一に微分散された透明なエラストマー組成物は得られていない。

【 0 0 0 6 】

フッ素樹脂微粒子が均一に分散していないと、加硫成形して得られる成形品もフッ素樹脂を添加した目的が充分達成されない。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、微細なフッ素樹脂粒子が均一に透明なエラストマーに分散しており、フッ素樹脂の添加効果を最大限に発揮し得るエラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、透明なエラストマーにフッ素樹脂微粒子が微細に分散している透明なエラストマー組成物に関する。

【0 0 0 9】

マトリックスを構成する透明なエラストマーは含フッ素エラストマーであることが好ましく、またフッ素樹脂微粒子は平均粒径 2 0 ~ 1 5 0 n m の微粒子であることが好ましい。

【0 0 1 0】

本発明はまた、架橋剤、要すれば架橋促進剤、充填剤を含むエラストマー組成物にも関する。

【0 0 1 1】

本発明のエラストマー組成物は、たとえば透明なエラストマー粒子のエマルションとフッ素樹脂微粒子のエマルションとを混合したのち共凝析することにより得ることができる。

【0 0 1 2】

本発明は、前記エラストマー組成物を加硫成形して得られる透明なエラストマー成形品にも関する。

【0 0 1 3】

【発明の実施の形態】

本発明は、従来困難であったフッ素樹脂微粒子の均一分散を、透明なエラストマー粒子のエマルションとフッ素樹脂微粒子のエマルションとを混合したのち共

凝析するという方法により達成したものである。

【0014】

フッ素樹脂微粒子が均一に微分散しているか否かは、マトリックスである透明なエラストマーの透明性がフッ素樹脂微粒子を混合したのちにも維持されているか否かで判断できる。すなわち、同じ粒径のフッ素樹脂微粒子をドライブレンド法や溶剤を用いた混合法で分散させても得られるブレンド物は白濁している。これは、フッ素樹脂微粒子が二次凝集しているか、または局在化して分散しているためと考えられる。

【0015】

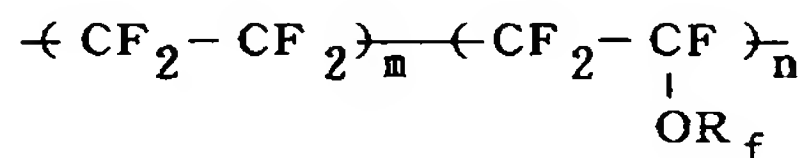
本発明で用いるマトリックス用のエラストマーは粒子の状態でエマルションを形成し得る透明なエラストマーであり、かつフッ素樹脂と親和性を有するものであればよい。この点から含フッ素エラストマーが好ましい。

【0016】

含フッ素エラストマーとしては、たとえば式(1)：

【0017】

【化1】



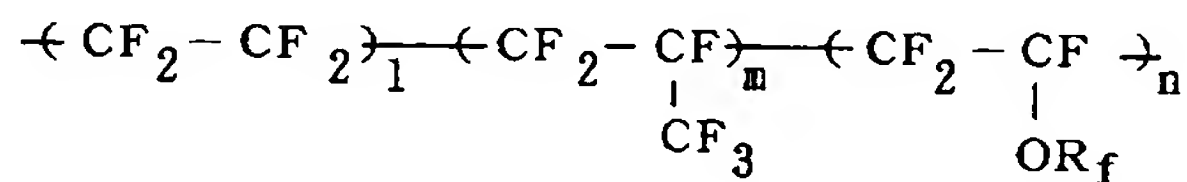
【0018】

(式中、mは95～50、nは5～50、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される2元共重合体エラストマー(テトラフルオロエチレン(TFE)/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)系エラストマー)、

式(2)：

【0019】

【化 2】



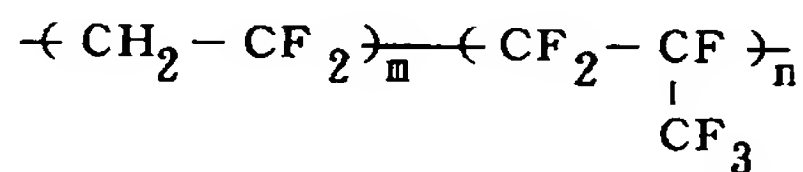
【0 0 2 0】

(式中、1 は 9 5 ~ 3 5、m は 0 ~ 3 0、n は 5 ~ 3 5、R_f は炭素数 1 ~ 8 のパーフルオロアルキル基) で示される 3 元共重合体エラストマー (TFE/PAVE 系エラストマー) など、

式 (3) :

【0 0 2 1】

【化 3】



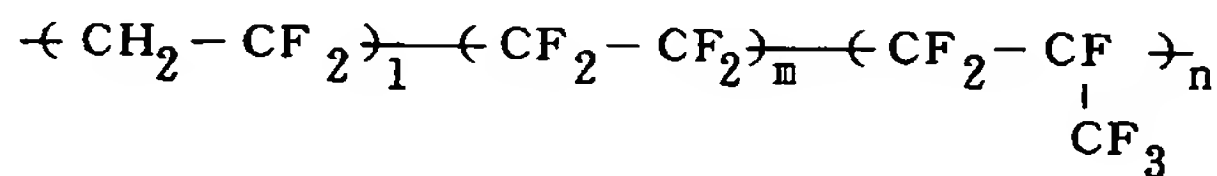
【0 0 2 2】

(式中、m は 8 5 ~ 6 0、n は 1 5 ~ 4 0) で示される 2 元共重合体エラストマー、

式 (4) :

【0 0 2 3】

【化 4】



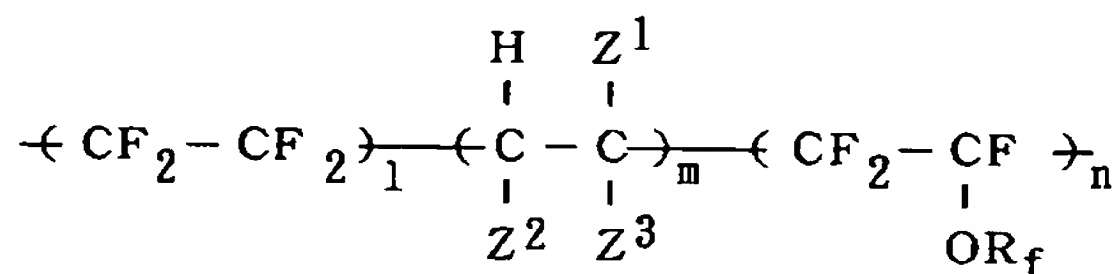
【0 0 2 4】

(式中、1 は 8 5 ~ 2 0、m は 0 ~ 4 0、n は 1 5 ~ 4 0) で示される 3 元共重合体エラストマー、

式 (5) :

【0 0 2 5】

【化 5】

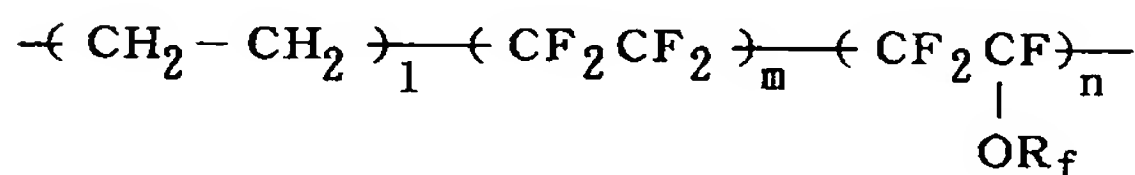
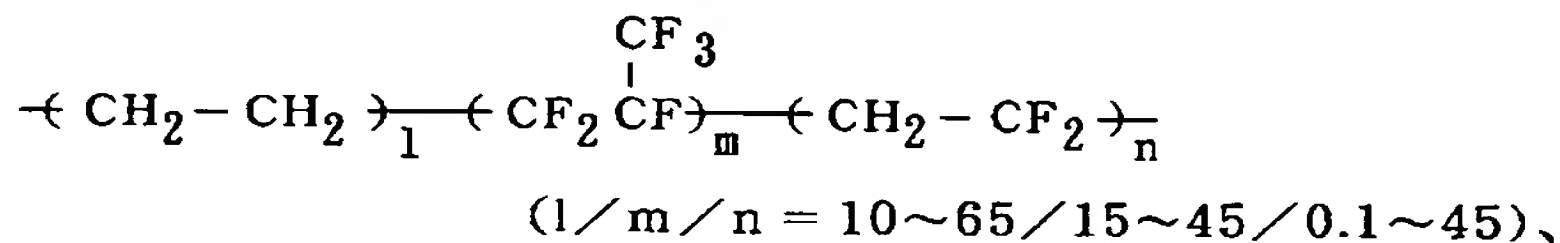
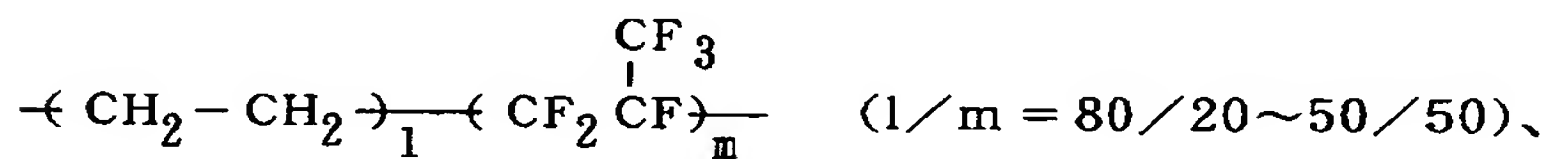
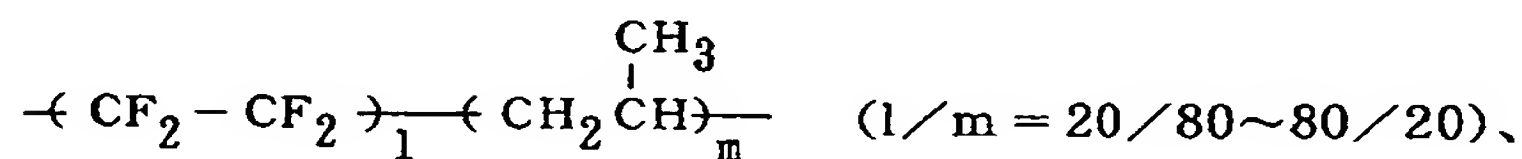


【0 0 2 6】

(式中、1は95～45、mは0～10、nは5～45、Z¹、Z²およびZ³はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体エラストマー、または

【0 0 2 7】

【化 6】



【0 0 2 8】

(1は1～80、mは0～80、nは10～50、R_fは前記と同じ)などがあげられる。

【0 0 2 9】

より具体的には、TFE/PAVE共重合体エラストマー、ビニリデンフルオリド(VdF)/ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体エラストマー、VdF/HFP/TFE共重合体エラストマー、VdF/TFE/PAVE共重合体エラストマーなどがあげられ、これらのエラストマーはさらに少量の架橋

性反応基を含有するモノマーが共重合されていてもよい。架橋性反応基としては、たとえばヨウ素原子、臭素原子、ニトリル基、カルボキシ基、不飽和二重結合、水酸基などがあげられる。

【0030】

これらの含フッ素エラストマーは、通常の乳化重合法で製造することができ、得られる重合反応物であるエマルションはそのまま、または適宜濃度を調整して後述する共凝析に使用することができる。または、一旦乾燥したのち再乳化分散させてもよい。

【0031】

含フッ素エラストマー以外のエラストマーとしては、たとえば水素添加ニトリルブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコンゴムなどがあげられる。

【0032】

エマルション中のエラストマー粒子の平均粒径は特に制限されず、たとえば10～800nm、好ましくは20～500nmである。しかし10nmよりも小さすぎると凝析しにくくなり、800nmよりも大きすぎるとエマルションが不安定となり共凝析を行ないにくくなる。

【0033】

エラストマーに微分散させるフッ素樹脂微粒子は特に制限されず、たとえば
(1) ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ;

【0034】

(2) TFE/CF₂=CF-O-R_f¹ (FVE) 共重合体 (ただし、非エラストマー性を示す組成範囲。たとえばCF₂=CF-O-R_f¹が15モル%以下。R_f¹は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローもしくはパーフルオロアルキル基、またはフルオローもしくはパーフルオロオキシアルキル基である。)、たとえばTFE/PAVE共重合体 (PFA) ;

【0035】

(3) TFE/CF₂=CF-R_f¹共重合体 (ただし、非エラストマー性を示す組成範囲、たとえば、CF₂=CF-R_f¹が15モル%以下。R_f¹は前記と同じ

）、たとえば T F E / H F P 共重合体 (F E P) ；

【 0 0 3 6 】

(4) エチレン / T F E (3 0 ~ 6 0 / 7 0 ~ 4 0 。モル % 。以下同様) 共重合体 ；

【 0 0 3 7 】

(5) ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E) ；

【 0 0 3 8 】

(6) エチレン / クロロトリフルオロエチレン (C T F E) (3 0 ~ 6 0 / 7 0 ~ 4 0) 共重合体 ；

【 0 0 3 9 】

(7) ポリビニリデンフルオライド (P V d F) ；

【 0 0 4 0 】

(8) ビニリデンフルオライド (V d F) / T F E (7 0 ~ 9 9 / 3 0 ~ 1) 共重合体 ；

【 0 0 4 1 】

(9) V d F / T F E / C T F E (5 0 ~ 9 9 / 3 0 ~ 0 / 2 0 ~ 1) 共重合体 ；

【 0 0 4 2 】

(1 0) V d F / T F E / ヘキサフルオロプロピレン (H F P) (6 0 ~ 9 9 / 3 0 ~ 0 / 1 0 ~ 1) 共重合体 ；

【 0 0 4 3 】

(1 1) エチレン / T F E / H F P (6 ~ 6 0 / 4 0 ~ 8 1 / 1 ~ 3 0) 共重合体 ；

【 0 0 4 4 】

(1 2) 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピレン - 1 , 2 - トリフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピレン - 1 / P A V E (4 0 ~ 6 0 / 6 0 ~ 4 0) 共重合体

などの微粒子があげられる。これらのうち、成形品への低摩擦性を付与する場合、前記 (1) が好ましく、特にパーフルオロエラストマー成分の相溶性を向上さ

せる点からは前記(2)、(3)が好ましい。

【0045】

なお、前記(1)のPTFEにはTFEの単独重合体だけでなく、溶融流動性を与えない範囲で少量の共単量体を共重合した変性PTFEも含む。共単量体としては、HFP、CTFE、パーフルオロビニルエーテル、トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどがあげられ、パーフルオロビニルエーテルを共単量体とする場合は2重量%まで、好ましくは0.001~1重量%、より好ましくは0.01~1重量%の量で共重合する。

【0046】

これらのフッ素樹脂は通常の乳化重合法により製造することができ、得られる重合反応物であるエマルションはそのまま、または適宜濃度を調整して後述する共凝析に使用することができる。または、一旦乾燥したのち再乳化分散させてもよい。

【0047】

エマルション中のフッ素樹脂微粒子の平均粒径は、200nm未満、好ましくは20~150nm、さらに好ましくは20~100nmである。平均粒径が小さすぎると生産性が著しく低下し、200nm以上となると均一な分散物が得られなくなる。

【0048】

エラストマーとフッ素樹脂との混合比率は、成形品に与えたい特性などによって適宜選定すればよいが、エラストマー100重量部に対し、フッ素樹脂は補強効果を得る点から1重量部以上、好ましくは5重量部以上、また得られる架橋物のゴム加工が容易な点から150重量部以下、好ましくは100重量部以下とすることが望ましい。

【0049】

エラストマーとフッ素樹脂との組合せは、それぞれの凝析性が近似しているか否か、重合体としての親和性があるか否かなどを考慮し、目的とする機能などに合わせて選定すればよい。

【0050】

好ましい組合せとしては、たとえば

- (a) T F E / P A V E 系エラストマーと T F E / P A V E 系樹脂 (P F A) ；
- (b) T F E / P A V E 系エラストマーと T F E / H F P 系樹脂 (F E P) ；
- (c) V d F / H F P 系エラストマーと P V d F 系樹脂 ；
- (d) V d F / H F P / T F E 系エラストマーと P V d F 系樹脂 ；
- (e) T F E / プロピレン系エラストマーとエチレン / T F E 系樹脂 (E T F E)

などがあげられるが、これらに限られるものではない。

【 0 0 5 1 】

本発明のエラストマー組成物は、前記のエラストマー粒子のエマルジョンとフッ素樹脂微粒子のエマルジョンを混合し共凝析することにより製造できる。共凝析は公知の共凝析法にしたがって実施することができる。たとえば、エラストマー粒子のエマルジョンとフッ素樹脂微粒子のエマルジョンを混合した混合液を凝析液中に滴下する方法、またはエマルジョン混合液中に凝析液を滴下する方法などが採用できる。

【 0 0 5 2 】

混合エマルジョンの濃度は生産性などにより適宜決めればよく特に制限はないが、通常 5 ～ 5 0 重量 %、好ましくは 1 0 ～ 2 5 重量 % である。

【 0 0 5 3 】

具体的な共凝析法としては、たとえば塩析法、酸凝析法、凍結凝析法、機械的せん断力を与えて凝析させる方法などがあげられる。

【 0 0 5 4 】

凝析剤としては、たとえば硝酸、塩酸、硫酸などの酸；硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩などが使用でき、これらのうち重合体をクリーンに保つ点からは酸が、操作面の容易さからは金属塩が好ましい。

【 0 0 5 5 】

共凝析して得られる凝析物は必要に応じて洗浄し、さらに熱風炉や真空乾燥機などで乾燥することにより、成形用の基礎材料として使用できる。

【 0 0 5 6 】

本発明のエラストマー組成物を基礎材料として使用するときには、得られる成形物に優れた機械的強度、耐摩耗性、透明性、成形加工性などを与えることができる。

【0057】

本発明のエラストマー組成物に架橋剤、さらに架橋促進剤を配合することにより、架橋性エラストマー組成物とすることができる。

【0058】

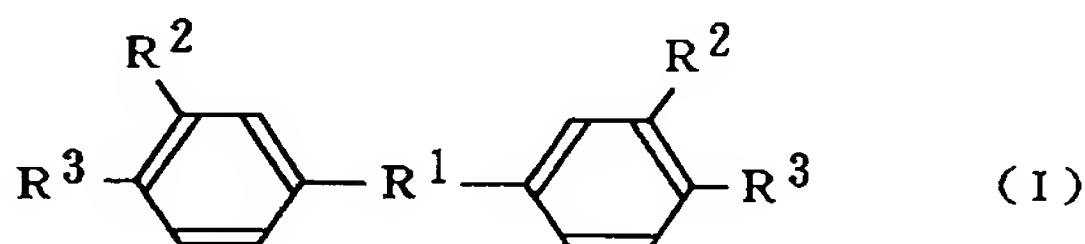
架橋系としてはエラストマーに通常採用されている架橋系が適用でき、たとえばオキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系、トリアジン架橋系、パーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系などがあげられる。また、放射線や電子線、紫外線などによる架橋も可能である。

【0059】

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば式 (I) :

【0060】

【化7】



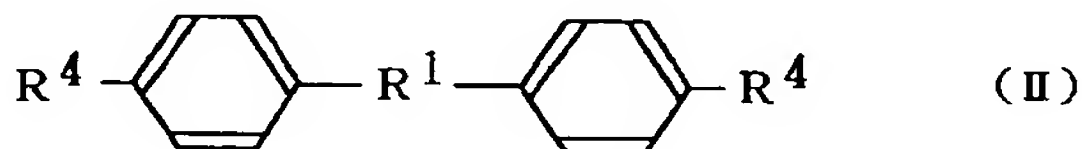
【0061】

(式中、 R^1 は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基または結合手であり、 R^2 および R^3 は一方が $-\text{NH}_2$ であり他方が $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{SH}$ である)で示されるビスアミノ(チオ)フェノール系架橋剤あるいはテトラアミン系架橋剤、式 (II)

:

【0062】

【化 8】



(式中、 R^1 は前記と同じ、 R^4 は $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHNH}_3 \end{smallmatrix}$

または $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$) で示されるビスアミドラゾン系加硫剤、

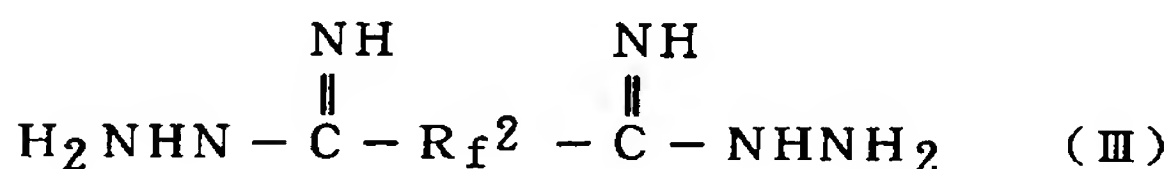
式 (III) または (IV) :

【0 0 6 3】

で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、式 (III) または (IV) :

【0 0 6 4】

【化 9】

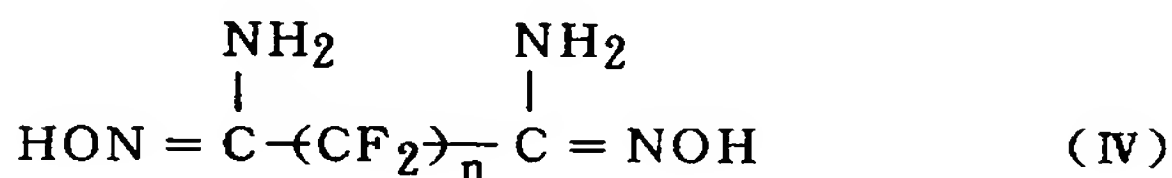


【0 0 6 5】

(式中、 R_f^2 は炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキレン基)、

【0 0 6 6】

【化 10】



【0 0 6 7】

(式中、 n は 1 ~ 10 の整数) で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。

【0 0 6 8】

また、必要に応じて架橋促進剤を併用してもよい。

【0 0 6 9】

配合量は、エラストマー 100 重量部に対して、架橋剤が 0.5 ~ 10 重量部、好ましくは 1 ~ 5 重量部であり、架橋促進剤が 0.1 ~ 10 重量部、好ましく

は0. 2～5重量部である。

【0070】

パーオキサイド架橋系で使用する架橋剤としては、たとえば1, 1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-4-ブチルパーオキサイド、4-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α -ビス(4-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(4-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、4-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、4-ブチルパーオキシマレイン酸、4-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを例示できる。

【0071】

パーオキサイド架橋系の場合、架橋促進剤を使用することが望ましい。架橋促進剤としては、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパングルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられる。

【0072】

配合量は、エラストマー100重量部に対して、架橋剤が0.05～10重量部、好ましくは1.0～5重量部であり、架橋促進剤が0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0073】

ポリオール架橋系で使用する架橋剤としては、通常使用されるポリヒドロキシ芳香族化合物が使用でき、たとえば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(いわゆるビスフェノールAF)、レゾルシン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロ

キシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシスチルベン、2, 6-ジヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、カテコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(いわゆるビスフェノールB)、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロクロロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロビスフェノールA、3, 3', 5, 5'-テトラブロモビスフェノールA、またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩などがあげられる。

【0074】

ポリオール架橋系においても架橋促進剤を併用することが好ましい。架橋促進剤としては、アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物などがあげられ、特に4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩が好ましい。

【0075】

配合量は、エラストマー100重量部に対して架橋剤が0.5～5重量部であり、架橋促進剤が架橋剤100重量部に対し5～400重量部、好ましくは10～100重量部である。

【0076】

またポリアミン架橋系で使用する架橋剤としては、ポリアミン化合物があげられる。ポリアミン化合物としては、分子中に2個以上の塩基性窒素を結合する一級アミンまたは二級アミンであり、多くの場合はこれらを塩の形にして反応性をマイルドになるように調整したものを使用する。具体例としては、たとえばエチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、4, 4'-ジアミノシクロヘキシルメタンカーバメートなどのアルキレンジアミン類などが比較的よく使用される。また、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンなどのシッフ塩も使用できる。そのほか、塩基性の乏しいポリアミン芳香族化合物の他の塩基性化合物と併用することにより好ましく使用できる。他の塩基性化合物としては、たとえばジフェニルグアニジン、ジーオートリグ

アニジン、ジフェニルチオウレア、2-メルカプトイミダゾリンなどのほか、合成ゴムの架橋促進剤として使用されている分子内に $-NH_2$ および/または $-NH-$ を有する化合物、または2価の金属水酸化物などがあげられる。

【0077】

配合量は、エラストマー100重量部に対して、架橋剤が0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0078】

他の添加剤としては、充填剤（前記フッ素樹脂を除く）、顔料などがあげられる。

【0079】

充填剤としては、たとえばカーボンブラック（特に黒鉛化カーボンブラック、酸化ケイ素、酸化チタン、アルミナなどの無機充填剤；ポリイミドなどの有機充填剤などがあげられる。配合量はエラストマー100重量部に対し100重量部以下、好ましくは1～50重量部である。

【0080】

前記架橋剤、架橋促進剤および充填剤などの添加剤は、可能であれば前記共凝析時に添加してもよいが、エラストマーとフッ素樹脂微粒子との組成物を製造したのち混合してもよい。混合方法は従来公知のロールによる混練法などでよい。

【0081】

かくして得られるフッ素樹脂微粒子が微分散している架橋性エラストマー組成物を混練、架橋して架橋成形物を製造することができる。混練方法としては通常の方法、たとえばロール練り、ニーダー練りなどが採用でき、成形方法も通常の圧縮成形法、射出成形法、押出成形法、トランスファー成形法といった成形法が採用できる。成形条件は従来の条件と同じでよい。

【0082】

得られる架橋成形物は、充填剤が含まれていない場合は、マトリックスのエラストマーの透明性を維持している。若干透明性が低下することもあるが、それでもエラストマー単独の場合の20%以上の可視光線透過率を保っている。

【0083】

充填剤の有無に拘わらず、本発明の架橋成形物は機械的強度、後加工性、耐プラズマ性、ガスバリアー性に優れている。また、微分散しているフッ素樹脂微粒子はマトリックスのエラストマーから脱落しにくいため、たとえば半導体製造装置の封止材として使用してもパーティクルを発生する恐れが少ない。

【 0 0 8 4 】

本発明のエラストマー組成物はその優れた特性を利用してつぎの表 1、2 および 3 に示す成形品として好適である。

【 0 0 8 5 】

【表 1】

表 1

業 界	分 野	最 終 製 品	最 終 品	部 品
電 気	半 導 体 関 連	半 導 体 製 造 装 置	CVD 装 置	O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイアフラム、ホース
		液晶パネル製造装置 プラズマパネル製造装置	ドライエッチング装置 ウェットエッチング装置 酸化拡散装置 スパッタリング装置 アッシング装置 洗浄装置 イオン注入装置	
輸 送 機	自 動 車	自 動 車	エンジン並びに周辺装置	ガスケット、シャフトシール、バルブステムシール、シール材、ホース
			AT 装置	ホース、シール材
			燃料系統並びに周辺装置	O(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ダイアフラム
		航空機	燃料系統	ダイアフラム、O(角)リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材
化 学	航 空 機	ロケット	燃料系統	同 上
		船舶	燃料系統	同 上
		プラント	医薬、農薬、塗料、樹脂、等化学品製造工程	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材
			(石油)	
機 械	薬 品	医薬品	薬栓	薬栓
		現像機	フィルム現像機	ロール
			X線フィルム現像機	ロール
		印刷機械	印刷ロール	ロール
		塗装設備	塗装ロール	ロール
		分析・理化学機		チューブ
食 品	プ ラ ン ト		食品製造工程	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材
			鉄板加工ロール	ロール
金 属	鉄 鋼	鉄板加工設備	鉄板加工ロール	ロール

【 0 0 8 6 】

【表 2】

表 2

業界	基 本 ニ ー ズ
電気	耐プラズマ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アミン性、耐オゾン性、 耐ガス性、耐薬品性、クリーン性、耐熱性
輸送機	耐熱性、耐アミン性
	耐熱性、耐アミン性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
化学	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	クリーン性
機械	耐薬品性
	耐薬品性
	耐溶剤性
	耐溶剤性
食品	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
金属	耐熱性、耐酸性

【 0 0 8 7 】

【表 3】

表 3

業界	具 体 名 称
電気	該当製品装置のゲートバルブのOリング、シール材
	該当製品装置のクォーツウィンドウのOリング、シール材
	該当製品装置のチャンバーのOリング、シール材
	該当製品装置のゲートのOリング、シール材
	該当製品装置のベルジャーのOリング、シール材
	該当製品装置のカップリングのOリング、シール材
	該当製品装置のポンプのOリング、シール材
	該当製品装置の半導体用ガス制御装置のOリング、シール材
	レジスト現像液、剥離液用のOリング、シール材
	ウェハー洗浄液用のOリング、シール材
	該当製造装置のポンプのダイヤフラム
	レジスト現像液、剥離液用のホース
	ウェハー洗浄液用のホース、チューブ
	ウェハー搬送用のロール
	レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティング
	ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティング
	ウェットエッチング槽のライニング、コーティング
輸送機	エンジンヘッドガスケット
	メタルガスケット
	クランクシャフトシール
	カムシャフトシール
	バルブステムシール
	マニホールドパッキン
	オイルホース
	ATFホース
	インジェクターOリング
	インジェクターパッキン
化学	燃料ポンプOリング、ダイヤフラム
	燃料ホース
機械	現像ロール
	現像ロール
	グラビアロール
	ガイドロール
	磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール
	磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール
	各種コーティングロール
食品	
金属	

【 0 0 8 8 】

特に具体的には次のような半導体製造装置に組み込んで用いることができる。

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

【 0 0 8 9 】

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV / O₃ 洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

【 0 0 9 0 】

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

【 0 0 9 1 】

(4) 研磨装置

CMP 装置

【 0 0 9 2 】

(5) 成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

【0093】

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

【0094】

【実施例】

つぎに本発明を合成例および実施例をあげて説明するが、本発明はかかる合成例および実施例のみに限定されるものではない。

【0095】

合成例 1 (含フッ素エラストマー粒子のエマルションの製造)

着火源をもたない内容積 47 リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水 30 リットルおよび乳化剤として $C_7F_{15}COONH_4$ を 300 g、pH 調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12 水塩 2.7 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、200 rpm で攪拌しながら、50℃ に昇温し、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) の混合ガス (TFE/PMVE = 24/76 モル比) を、内圧が 1.18 MPa になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) の 55.8 mg/ml 濃度の水溶液 100 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0096】

重合の進行により内圧が、1.08 MPa まで降下した時点で、ジヨウ素化合物 $[I(CF_2)_4I]$ 62.3 g を窒素圧にて圧入した。ついで圧力が 1.18 MPa になるように、TFE 60 g を自圧にて、PMVE 60 g をプランジャーポンプにて圧入した。以後、反応の進行にともない同様に TFE、PMVE を圧入し、1.08 ~ 1.18 MPa の間で昇圧、降圧を繰り返すと共に、TFE と PMVE の合計量が 6.5 kg、7.8 kg、9.1 kg および 10.4 kg となった時点でそれぞれヨウ素化合物である $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ を 2

5. 6 g 窒素圧で圧入した。その後、重合開始から 12 時間経過ごとに APS の 52.5 mg/ml 濃度の水溶液 20 ml を窒素圧で圧入した。

【0097】

重合反応の開始から 33 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が 13 kg になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 27.5 重量%の含フッ素エラストマー粒子（平均粒径：70 nm）のエマルション（A-1）を得た。

【0098】

このエマルションの一部を取り出し、硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥してエラストマー粉末を得た。このエラストマーのムーニー粘度 ML_{1+10} (100℃) は 42 であり、 ^{19}F NMR 分析での組成比は TFE/PMVE = 62/38 (モル%) であり、DSC で測定したガラス転移温度 T_g (中央値) は -3℃ であった。

【0099】

合成例 2 (フッ素樹脂微粒子のエマルションの製造)

着火源をもたない内容積 6 リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水 3 リットルおよび乳化剤として $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ を 30 g、pH 調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12 水塩 0.27 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600 rpm で攪拌しながら、80℃ に昇温し、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) の混合ガス (TFE/PMVE = 88/12 モル比) を、内圧が 0.20 MPa になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) の 2.5 mg/ml 濃度の水溶液 4 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0100】

重合の進行により内圧が、0.15 MPa まで低下した時点で、TFE/PMVE の混合ガス (TFE/PMVE = 95/5 モル比) を内圧が 0.20 MPa になるように窒素ガスで圧入した。以後、反応の進行にともない同様に TFE/PMVE 混合ガス (95/5 モル比) を圧入し、0.15~0.20 MPa の間

で昇圧、降圧を繰り返した。

【0101】

重合反応の開始から4.5時間後、TFEおよびPMVEの合計仕込み量が331gになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度9.7重量%のフッ素樹脂微粒子（平均粒径：44nm）のエマルション（B-1）を得た。平均粒径はエマルション120mgをジメチルスルホキシド4.4gと混合し、大塚電子（株）製のLPA-3000、3100で測定した。

【0102】

このエマルションの一部を取り出し、硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥して白色のフッ素樹脂微粉末を得た。このフッ素樹脂のメルトフローレートMFRは372℃5分間保持の条件で測定不能であり、 ^{19}F NMR分析での組成比はTFE/PMVE=94.5/5.5（モル%）であり、DSCで測定した融点は290℃であった。

【0103】

合成例3（フッ素樹脂微粒子のエマルションの製造）

着火源をもたない内容積6リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水3リットルおよび乳化剤として $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を30g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩0.27gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600rpmで攪拌しながら、80℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）の混合ガス（TFE/PMVE=88/12モル比）を、内圧が0.20MPaになるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）の2.5mg/ml濃度の水溶液4mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0104】

重合の進行により内圧が、0.15MPaまで降下した時点で、ジヨウ素化合物 $[\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}]$ 2.92gを窒素圧にて圧入した。ついでTFE/PMVEの混合ガス（TFE/PMVE=95/5モル比）を内圧が0.20MPaに

なるように窒素ガスで圧入した。以後、反応の進行にともない同様に T F E / P M V E 混合ガス (9 5 / 5 モル比) を圧入し、 0 . 1 5 ~ 0 . 2 0 M P a の間で昇圧、降圧を繰り返した。

【 0 1 0 5 】

重合反応の開始から 9 . 9 時間後、T F E および P M V E の合計仕込み量が 3 2 7 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 9 . 4 重量% の含フッ素樹脂微粒子 (平均粒径 : 4 4 n m) のエマルション (B - 2) を得た。

【 0 1 0 6 】

このエマルションの一部を取り出し、硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥して白色のフッ素樹脂微粉末を得た。このフッ素樹脂のメルトフローレート M F R は 3 7 2 ° C 5 分間保持の条件で 2 1 . 1 g / 1 0 分であり、¹⁹F N R 分析での組成比は T F E / P M V E = 9 4 . 9 / 5 . 1 (モル %) であり、D S C で測定した融点は 2 8 0 . 7 ° C であった。

【 0 1 0 7 】

実施例 1

合成例 1 で得られた含フッ素エラストマー粒子のエマルション (A - 1) 1 2 3 6 g と合成例 2 で得られたフッ素樹脂微粒子のエマルション (B - 1) 6 1 9 g を混合し (固形分比 : 含フッ素エラストマー / フッ素樹脂 = 8 5 / 1 5 重量比) 、攪拌している 9 % 硝酸水溶液 4 1 1 g 中に 1 0 分間かけて滴下して共凝析を行なった。得られた共凝析物を水洗し、乾燥して含フッ素エラストマーにフッ素樹脂微粒子が微分散したエラストマー組成物を得た。

【 0 1 0 8 】

このエラストマー組成物を D T A で測定したところ 2 7 2 . 6 ° C にフッ素樹脂に基づくと考えられる吸収が認められた。また、この組成物は透明であった。

【 0 1 0 9 】

実施例 2

フッ素樹脂微粒子のエマルション (B - 1) の混合量を 4 1 2 g に変更したほかは実施例 1 と同様にして共凝析を行ない、エラストマー組成物を得た (固形分

比：含フッ素エラストマー／フッ素樹脂＝90／10、重量比）。この組成物は透明であった。

【0 1 1 0】

実施例 3

フッ素樹脂微粒子のエマルジョン（B-1）の混合量を206 gに変更したほかは実施例 1 と同様にして共凝析を行ない、エラストマー組成物を得た（固形分比：含フッ素エラストマー／フッ素樹脂＝95／5、重量比）。この組成物は透明であった。

【0 1 1 1】

実施例 4

フッ素樹脂微粒子のエマルジョン（B-1）に代えて合成例 3 で得られたフッ素樹脂微粒子のエマルジョン（B-2）を638 g混合したほかは実施例 1 と同様にして共凝析を行ない、エラストマー組成物を得た（固形分比：含フッ素エラストマー／フッ素樹脂＝85／15、重量比）。この組成物は透明であった。

【0 1 1 2】

実施例 5

実施例 1 で製造したエラストマー組成物100重量部に架橋剤として2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキサン1重量部および架橋促進剤としてトリアリルイソシアヌレート1重量部を混合し、オープンロールにより混練りして架橋性エラストマー組成物を得た。

【0 1 1 3】

この架橋性エラストマー組成物の加硫性を後述の方法で調べた。結果を表 4 に示す。

【0 1 1 4】

さらに架橋性エラストマー組成物を150℃で30分間プレス架橋したのち180℃で4時間オープン架橋を行ない、架橋物を得た。この架橋物について常態物性を測定した。また、同様の架橋条件でO-リング（P-24）を製造し圧縮永久歪みを測定した。結果を表 4 に示す。

【0 1 1 5】

(加硫性)

各加硫用組成物について J S R 型キュラストメーター II 型により、表 4 に記載の温度にて加硫曲線を求め、最低トルク、最高トルク、誘導時間および最適加硫時間を求める、

【0 1 1 6】

(常態物性)

J I S K 6 3 0 1 に準じて常態 (2 5 ℃) での 1 0 0 % モジュラス、引張強度、引張伸びおよび硬度 (J I S A 硬度) を測定する。

【0 1 1 7】

(圧縮永久歪み)

J I S K 6 3 0 1 に準じて 2 0 0 ℃、7 0 時間後の圧縮永久歪みを測定する。

【0 1 1 8】

実施例 6 ～ 9

表 4 に示す組成の架橋性エラストマー組成物を実施例 5 と同様にして製造して加硫性を調べると共に、実施例 5 と同様に架橋条件で架橋物を製造し、常態物性および圧縮永久歪みを調べた。結果を表 4 に示す。

【0 1 1 9】

なお、実施例 6 ～ 8 で混合した充填剤は酸化ケイ素 (日本アエロジル (株) 製のアエロジル 3 0 0) である。

【0 1 2 0】

比較例 1 ～ 2

フッ素樹脂微粉末を混合しなかったほかは実施例 5 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、加硫性を調べると共に、実施例 5 と同様の架橋条件で架橋物を製造し、常態物性および圧縮永久歪みを調べた。結果を表 4 に示す。

【0 1 2 1】

比較例 3

合成例 1 で得られた含フッ素エラストマー粒子のエマルション (A - 1) に硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥してエラストマー粉末を得た。一方、合

成例 2 で得られたフッ素樹脂微粒子のエマルション (B-1) に硝酸を加えて凝析し、析出物を洗浄、乾燥して白色のフッ素樹脂粉末を得た。前記エラストマー粉末 8 5 重量部に前記フッ素樹脂粉末 1 5 重量部をドライブレンドし、白色不透明な組成物を得た。この組成物を用いたほかは実施例 5 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、加硫性を調べると共に、実施例 5 と同様の架橋条件で架橋物を製造し、常態物性および圧縮永久歪みを調べた。結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 2 】

【表 4】

表 4

	実施例					比較例		
	5	6	7	8	9	1	2	3
エラストマー組成物								
実施例 1	100	100	100					
実施例 2								
実施例 3								
実施例 4				100				
合成例 1 (エラストマー粉末)					100	100	100	85
合成例 2 (フッ素樹脂粉末)								15
架橋剤	1	1	1	1	1	1	1	1
架橋促進剤	1	3	3	3	1	1	3	1
SiO ₂	—	3	3	3	—	—	3	—
加硫性 (160℃)								
最低トルク (kg)	0.18	0.40	0.27	0.15	0.10	0.03	0.10	0.06
最高トルク (kg)	4.51	7.70	7.20	6.15	5.02	3.98	6.00	4.71
誘導時間 (分)	0.7	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5
最適加硫時間 (分)	1.4	1.4	1.2	1.4	1.5	1.1	1.1	0.9
常態物性								
100%モジュラス (MPa)	4.5	13.8	7.4	6.4	3.7	2.1	4.9	4.7
引張強度 (MPa)	20.8	24.9	22.8	16.3	18.3	12.3	16.5	8.6
伸び (%)	202	155	208	152	197	186	180	168
硬度 (JIS A)	71	80	75	71	71	60	68	71
圧縮永久歪み (%)	33	27	22	12	34	18	13	37

【0 1 2 3】

【発明の効果】

本発明によれば、機械的強度、耐摩耗性、透明性などに優れるエラストマー成形品を与え得る組成物を提供することができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 フッ素樹脂微粒子がエラストマー中に均一に微分散しており、機械的強度、耐摩耗性、透明性などに優れるエラストマー成形品を与え得る組成物を提供する。

【解決手段】 平均粒径が20～150nmのフッ素樹脂微粒子のエマルションとエラストマー粒子のエマルションを共凝析することにより得られ、フッ素樹脂微粒子がエラストマー中に均一に微分散した透明なエラストマー成形品を与える組成物。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社

